

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-070538**

(43)Date of publication of application : **23.03.1993**

(51)Int.Cl.

**C08G 2/18**

**C08G 65/10**

**C08G 65/30**

(21)Application number : **03-235200**

(71)Applicant : **TORAY IND INC**

(22)Date of filing : **13.09.1991**

(72)Inventor : **YAMAUCHI KOJI  
MAKABE YOSHIKI  
YAMAMOTO YOSHIYUKI**

## (54) PRODUCTION OF OXYMETHYLENE COPOLYMER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title copolymer excellent in heat stability, mechanical properties, etc., by producing the copolymer under specified conditions and subjecting it to a plurality of specified treatments after the polymerization.

**CONSTITUTION:** A process for producing a copolymer comprising oxymethylene units and other oxyalkylene units by polymerizing a mixture of trioxane with a cyclic ether (e.g. 1,3-dioxolane) in the presence of at least one polymerization catalyst selected from among BF<sub>3</sub> (hydrate) and coordination compounds of BF<sub>3</sub> with an O- or S-containing organic compound, wherein the polymerization catalyst is deactivated by adding an organophosphorous compound of the formula [wherein R<sub>1</sub> to R<sub>3</sub> are each (halo) alkyl, (substituted) aryl, (substituted) alkoxy, mercapto or (substituted) allyloxy] to the polymerization system after the polymerization. Thereafter a stabilizer (e.g. hindered phenol compound and an HCHO scavenger) and at least one member selected from among water, a water-soluble alcohol and an alkali (alkaline earth) metal salt are added to the system, and the resulting mixture is heated to 100-260° C.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



\* NOTICES \*

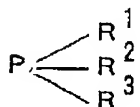
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It faces manufacturing the oxy-methylene copolymer which is made to carry out the polymerization of the mixture of a trioxane and cyclic ether under existence of at least a kind of polymerization catalyst chosen from the group which consists of a coordination compound with the organic compound containing a boron trifluoride, a boron-trifluoride hydrate and a boron trifluoride, an oxygen atom, or a sulfur atom, and includes an oxy-methylene unit and other oxy-alkylene units, and is the following general formula [\*\* 1] after polymerization termination.



the inside R1 of a formula, R2, and R3 — an each alkyl group and an alkyl halide radical — [ however, ] An aryl group, a permutation aryl group, an alkoxy group, a permutation alkoxy group, a sulfhydryl group, an ant ROKISH radical or a permutation ant ROKISH radical — it is, after adding the trivalent organic phosphorous compound expressed and carrying out deactivation of the polymerization catalyst The manufacture approach of the oxy-methylene copolymer characterized by the thing of water, water-soluble alcohol and alkali-metal salts, or alkaline-earth-metal salts which a kind is added at least and heated in a 100 degrees C – 260 degrees C temperature requirement with a stabilizer.

[Claim 2] The manufacture approach of the oxy-methylene copolymer according to claim 1 characterized by using a hindered phenol system compound and a formaldehyde scavenger as a stabilizer.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is faced carrying out the polymerization of a trioxane and the cyclic ether under existence of a catalyst, and manufacturing oxy-methylene. By adding and heating water, water-soluble alcohol and alkali-metal salts, or alkaline-earth-metal salts with a stabilizer, after adding a trivalent organic phosphorous compound and carrying out deactivation of the catalyst after polymerization termination It excels in thermal stability, machine physical properties, and the surface appearance of mold goods, and is related with the approach of manufacturing an oxy-methylene copolymer with still few odors at the time of melting shaping.

[0002]

[Description of the Prior Art] Carrying out the bulk polymerization of the cyclic ether to trioxane independence or a trioxane, and obtaining an oxy-methylene homopolymer or a copolymer is indicated by JP,44-5234,B.

[0003] The obtained polymer needs for esterification etc. to block an end group, and in the case of a homopolymer, in the case of a copolymer, to carry out decomposition removal, to stabilize a part for an unstable end, since it is thermally unstable, but to carry out deactivation of the catalyst in advance of it, and to suspend a polymerization reaction by as [ this ].

[0004] That is, the fall of a lifting and remarkable molecular weight will produce depolymerization gradually, or the oxy-methylene homopolymer obtained by carrying out the cationic polymerization of the trioxane etc. and a copolymer will serve as a thermal extremely unstable polymer, if deactivation of the catalyst which remains in it is not carried out.

[0005] After adding an alkali like the compound which forms the catalyst and complex compound like an alkali-metal fluoride in JP,48-8342,B, or carbonic acid alkali about deactivation of a boron-trifluoride catalyst, the approach of making it become wet with 0.01 - 10% of water is indicated. Moreover, after carrying out the polymerization of the trioxane etc. under existence of a catalyst, how to add a trivalent organic phosphorous compound and deactivate a catalyst is also learned (JP,55-42085,B).

[0006]

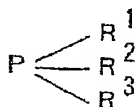
[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since the alkali of the deactivation effectiveness of a catalyst shown in JP,48-8342,B is inadequate, it is lacking in polymer thermal stability. Although the polymer which deactivated the catalyst with the trivalent organic phosphorous compound shown in JP,55-42085,B has high thermal stability, a right fluidity is required in connection with the thinning of mold goods, therefore only the thermal stability which bears a still higher molding temperature is needed, and it is becoming moreover, is enough satisfactory less at the point in recent years.

[0007] This invention solves the above-mentioned trouble and makes it a technical problem to manufacture the oxy-methylene copolymer which was excellent in thermal stability.

[0008]

[Means for Solving the Problem] That is, it faces manufacturing the oxy-methylene copolymer which is made to carry out the polymerization of the mixture of a trioxane and cyclic ether under existence of at least a kind of polymerization catalyst chosen from the group which consists of a coordination compound with the organic compound containing a boron trifluoride, a boron-trifluoride hydrate and a boron trifluoride, an oxygen atom, or a sulfur atom, and includes an oxy-methylene unit and other oxy-alkylene units, and this invention is the following general formula [0009] after polymerization termination.

[Formula 2]



[0010] the inside R1 of a formula, R2, and R3 — an each alkyl group and an alkyl halide radical — [ however, ] An aryl group, a permutation aryl group, an alkoxy group, a permutation alkoxy group, a sulfhydryl group, an ant ROKISHI radical or a permutation ant ROKISHI radical — it is, after adding the trivalent organic phosphorous compound expressed and carrying out deactivation of the polymerization catalyst It is the manufacture approach of the oxy-methylene copolymer characterized by the thing of water, water-soluble alcohol and alkali-metal salts, or alkaline-earth-metal salts which a kind is added at least and heated in a 100 degrees C – 260 degrees C temperature requirement with a stabilizer.

[0011] In this invention, after carrying out deactivation of the catalyst with a trivalent organic phosphorous compound after polymerization termination of an oxy-methylene copolymer; water, water-soluble alcohol and alkali-metal salts, or alkaline-earth-metal salts is added with a stabilizer, heating in a specific temperature requirement is important, thereby, it excels in thermal stability, machine physical properties, and the surface appearance of mold goods, and an oxy-methylene copolymer with still few odors at the time of shaping can be manufactured.

[0012] Although ethylene oxide, propylene oxide, 1, 3-dioxolane, 1, 3-dioxane, 1, 3-dioxepane, 1 and 3, 6-trioxane, epichlorohydrin, phenyl glycidyl ether, etc. are mentioned as a desirable compound in the cyclic ether used by this invention, ethylene oxide, 1, 3-dioxolane, 1, and 3-dioxepane is desirable especially. Since a mechanical strength and a moldability will worsen to an oxy-methylene unit if there is too much thermal stability of a 0.1–10-mol % and the polymer obtained when it was the 0.2–6-mol range of % preferably and was too few low, the amount of copolymerization is not usually desirable.

[0013] The compound more than a kind chosen from the group which consists of a coordination compound with the organic compound with which the polymerization catalyst used by this invention contains a boron trifluoride a boron-trifluoride hydrate and a boron trifluoride, an oxygen atom, or a sulfur atom is used as a solution of a gas and a liquefied or suitable organic solvent.

[0014] In these catalysts, especially the coordination compound of a boron trifluoride is desirable, it divides, and a boron trifluoride and diethyl etherate, and a boron trifluoride and dibutyl etherate are used preferably.

[0015] To the trioxane 100 weight section, the range of the 0.001 – 0.1 weight section is desirable especially desirable, and the addition of a polymerization catalyst is the range of the 0.005 – 0.05 weight section.

[0016] Although the various equipments which it is [ equipments ] massive and carry out the polymerization of the cyclic ether to a trioxane independent or a trioxane are known, especially the polymerization of this invention is not limited by equipment, and can be applied also to the polymerization reaction performed under existence of an organic solvent like a bulk polymerization or a cyclohexane.

[0017] In a bulk polymerization, since the rapid solidification and rapid generation of heat at the time of a polymerization arise, the equipment which has powerful churning capacity and can control reaction temperature is used preferably.

[0018] As bulk-polymerization equipment which has such engine performance Cylinder PARERU is used as the kneader who has a sigma mold impeller, and a reaction band. It has the screw which has the crest which the same axle and a large number interrupted into the PARERU. The mixer which operates so that the gear tooth projected to the PARERU inside may gear with this interruption section, The usual screw extruder which has the parallel screw of a pair which gears mutually in the long case where it has a jacket for heating or cooling, When it has many paddles on two level churning shafts and this shaft is rotated in this direction to coincidence the self-cleaning mold mixer which maintains slight path clearance between a partner's paddle side and a case inside, and rotates mutually can be mentioned.

[0019] Moreover, in a bulk polymerization, in order to solidify quickly in early stages of a polymerization reaction, powerful churning capacity is required, but once it will be ground, since the rest does not need big churning capacity, it may divide a bulk-polymerization process into two steps.

[0020] Bulk-polymerization reaction temperature has the desirable range of 30–120 degrees C, and its range which is 60–90 degrees C is especially desirable.

[0021] In the early stages of a polymerization, it is desirable to control reaction temperature through cooling water in a jacket for heat of reaction or the frictional heat by solidifying, since the temperature in a polymerization reactor tends to rise.

[0022] The trivalent organic phosphorous compound which is made to carry out deactivation of the boron-trifluoride system catalyst used by this invention, and suspends a polymerization reaction is what is shown by said general formula. As a typical thing, a triethyl phosphine, a diethyl butyl phosphine, Tri-n-butyl phosphine, a dimethylphenyl phosphine, methyl diphenylphosphine, A methylbenzyl phenyl phosphine, an ethyl dicyclohexyl phosphine, Isopropyl diphenylphosphine, n-butyl diphenylphosphine, Cyclohexyl diphenylphosphine, triphenyl phosphine, tri-cyclohexyl phosphine, Tribenzylphosphine, dipropyl \*\* phosphinic acid ethyl, butyl ethyl \*\*

phosphinic acid ethyl, Methylphenyl \*\* phosphinic acid ethyl, diphenyl \*\* phosphinic acid phenyl, Ethyl phosphonous acid dimethyl, ethyl phosphonous acid diethyl, ethyl phosphonous acid diphenyl, Phosphorous acid triethyl, phosphorous acid tri-n-propyl, phosphorous acid triphenyl, phosphorous acid tritolyl, and TORICHIO phosphorous acid tris TEARIRU are mentioned, and triphenyl phosphine, phosphorous acid triphenyl, and phosphorous acid tritolyl are especially desirable. Although you may add in a form as it is, these are the semantics which promotes contact to a polymerization catalyst, and may be added as the solution of an organic solvent, or suspension. The ketones like benzene, toluene, aromatic hydrocarbon like a xylene, n-hexane, n-heptane, aliphatic hydrocarbon like a cyclohexane, chloroform, dichloromethane, halogenated hydrocarbon like 1,2-dichloroethane, an acetone, and a methyl ethyl ketone as an organic solvent in that case are mentioned.

[0023] Moreover, an addition is 0.001 – 5 weight section to the oxy-methylene copolymer 100 weight section, and is usually 0.01 – 3 weight section preferably. If many [ when too few /there is no amelioration effectiveness of the thermal stability of an oxy-methylene copolymer and /too ], since a bleeding phenomenon will be shown or mechanical physical properties will be reduced, it is not desirable.

[0024] The addition of the water used by this invention is usually the 0.01 – 100 weight section to the oxy-methylene copolymer 100 weight section. It is 0.1 – 10 weight section preferably, and is 0.5 – 5 weight section still more preferably. If many [ when too few /there is no amelioration effectiveness of the thermal stability of an oxy-methylene copolymer and /too ], since manufacture is difficult, it is not desirable.

[0025] As water-soluble typical alcohol used by this invention, methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, etc. are mentioned. Usually an addition is usually the 0.01 – 100 weight section to the oxy-methylene copolymer 100 weight section, is 0.1 – 10 weight section preferably, and is 0.5 – 5 weight section still more preferably. When too few, the amelioration effectiveness of the thermal stability of an oxy-methylene copolymer is small, and if many [ too ], since manufacture is difficult, it is not desirable.

[0026] As the alkali-metal salts used by this invention, or alkaline-earth-metal salts The hydroxide of alkali metal or alkaline earth metal, a carbonate, a bicarbonate, Inorganic weak acid salts, such as phosphate, a borate, and a silicate, acetate, an oxalate, Although alkoxides, such as organic-acid salts, such as formate, a benzoate, a terephthalic-acid salt, an isophthalic acid salt, phthalate, and a fatty-acid salt, a methoxide, ethoxide, n-butoxide, sec-butoxide, and tert-butoxide, a phenoxide, etc. are mentioned A hydroxide, a carbonate, acetate, and a fatty-acid salt are used preferably especially.

[0027] As alkali metal or an alkaline earth metal, although a lithium, sodium, a potassium, caesium, magnesium, calcium, strontium, barium, etc. are mentioned, a lithium, sodium, a potassium, magnesium, and calcium are used preferably.

[0028] A calcium hydroxide, a magnesium hydroxide, a sodium carbonate, calcium acetate, calcium stearate, 12 hydroxy calcium stearate, etc. are especially specifically desirable.

[0029] In this invention, as mentioned above, more than a kind of alkali-metal salts and alkaline-earth-metal salts is added. An addition is 0.001 – 5 weight section to the oxy-methylene copolymer 100 weight section, and its 0.005 – 2 weight section is usually desirable. If many [ too ], since the amelioration effectiveness of the thermal stability of an oxy-methylene copolymer is small when too few, and a bleeding phenomenon will be shown or machine physical properties will be reduced, it is not desirable.

[0030] As a stabilizer used by this invention, a hindered phenol system compound, a formaldehyde scavenger, etc. are mentioned, and, as for these, using together is desirable.

[0031] As an example of a hindered phenol system compound 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, a triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], A 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Pentaerythrityl-tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], N and N'-hexa methylenebis (3 5-G t-butyl-4-hydroxy hydronalium thinner MAMIDO), 2-t-butyl-6-(3'-t-butyl-5'-methyl -2'-hydroxybenzyl)-4-methylphenyl acrylate, 3 and 9-screw [2-{3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy}-1 and 1-dimethyl ethyl]-tetraoxaspiro [ 2, 4, 8, and 10-] [5, 5] undecane etc. is raised. The triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate] and pentaerythrityl-tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] which are a with a molecular weight of 400 or more compound in this are especially desirable. the addition in the case of using a hindered phenol system compound — an oxymethylene copolymer — receiving — usually — 0.001 – 5 weight section — it is 0.01 – 3 weight section preferably. Since the amelioration effectiveness of the thermal stability of an oxy-methylene copolymer is small when too few, and a bleeding phenomenon will be seen if many [ too ], it is not desirable.

[0032] moreover, as a formaldehyde scavenger used by this invention A polyamide compound, ethylene /vinyl alcohol copolymer, an urethane compound, A pyridine derivative, a pyrrolidone derivative, a urea derivative, a triazine derivative, a hydrazine derivative, and an amidine compound are mentioned. Specifically nylon 6, Nylon 66, and nylon 6/66 — duality — copolymer and nylon 6/— 12 copolymer Nylon 6 /66 /610 ternary polymerization objects, nylon 6 /66/610/12 quarterpolymer, Melamine, benzoguanamine, acetoguanamine, N-

methanol melamine, N, and N'-dimethylol melamine, N, N', N''-trimethylolmelamine, a dicyandiamide, etc. are desirable. In this, nylon 6 / 66 / 610 / 12 quarterpolymer and especially a melamine are desirable.

[0033] The addition in the case of using a formaldehyde scavenger is usually 0.001 – 5 weight section to the oxy-methylene copolymer 100 weight section, and is 0.01 – 3 weight section preferably. If too few, the thermal stability of the obtained constituent is inadequate, and if many [ too ], it is not desirable, in order that it may deposit on the surface of a constituent or a constituent may color.

[0034] To the constituent of this invention, in the range which does not spoil the effectiveness of this invention, moreover, a calcium carbonate, A barium sulfate, clay, titanium oxide, oxidization silicon, mica powder, a bulking agent like a glass bead, A reinforcing agent like a carbon fiber, a glass fiber, ceramic fiber, an aramid fiber, and titanite-acid potash fiber, A coloring agent (a pigment, color), a nucleating additive, a plasticizer, ethylene-bis-stearamide, Arbitration can be made to contain additives, such as light stabilizer like a release agent like polyethylene wax, an electric conduction agent like carbon black, a benzophenone system compound, and a benzotriazol system compound, a binder, lubricant, a hydrolysis-proof amelioration agent, and an adhesion assistant.

[0035] Moreover, with a stabilizer, after carrying out the polymerization of the mixture of cyclic ether to a trioxane using a polymerization catalyst, adding a trivalent organic phosphorous compound and carrying out deactivation of the polymerization catalyst, a kind is added, heating kneading is carried out and the oxy-methylene copolymer of this invention is manufactured, even if there are few water, water-soluble alcohol and alkaline metals, or alkaline-earth-metal salts. 100–260 degrees C is required for whenever [ stoving temperature ], and the range of it is 170 degrees C – 260 degrees C preferably.

[0036] Moreover, a stabilizer, water, water-soluble alcohol, alkali-metal salts, or every one alkaline-earth-metal salts may carry out sequential addition, and even if it adds collectively, they is not cared about. Moreover, you may add as it is and these additives may be added as a solution of an organic solvent. The ketones like halogenated hydrocarbon like benzene, toluene, aromatic hydrocarbon [ like a xylene ], n-hexane, n-heptane, aliphatic hydrocarbon [ like a cyclohexane ], chloroform, dichloromethane, 1, and 2-1,2-dichloroethane as an organic solvent in that case, an acetone, and a methyl ethyl ketone are mentioned.

[0037] Although an example is given and explained below, this invention is not limited to these.

[0038]

[Example] An example explains this invention below. In addition, all of % in an example and the section are weight criteria.

[0039] Moreover, MI value of the mold goods shown in an example and the example of a comparison, the rate K250 of thermal decomposition, the polymer melting point Tm and the crystallization temperature Tc, machine physical properties, and the surface appearance of mold goods were measured as follows. <BR>[0040] – Shaping : using the injection molding machine which has the clamping pressure of 60ton, it was set as cylinder temperature [ of 190 degrees C ], die-temperature [ of 65 degrees C ], and molding cycle 50 seconds, and injection molding of an ASTM No. 1 dumbbell specimen and the test piece for Izod impact test was carried out. this time — a mold-goods odor — O : — \*\*: which is not almost — a little strong x : — three steps of strong things estimated.

[0041] – the surface state of the ASTM No. 1 dumbbell specimen obtained with the above-mentioned injection molding is observed with the naked eye, and smooth — the three-stage of :O, a little rude \*\*, and rude x estimated.

[0042] – MI value : according to ASTM D-1238 law, it measured by the temperature of 190 degrees C, and 2160g of loads using the pellet dried in 80-degree C hot blast oven for 3 hours.

[0043] – machine physical-properties : — the ASTM No. 1 dumbbell specimen obtained with the above-mentioned injection molding — using — ASTM D-638 law — applying correspondingly — tensile strength — moreover, a test piece for Izod impact test — using — ASTM Impact strength was measured according to D-256 law.

[0044] – Rate K250 of thermal decomposition : K250 The cracking severity when carrying out fixed time amount neglect at 250 degrees C was meant, and thermobalance equipment was used, and about 10mg sample was left at 250 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, and it asked for it by the following formula.

[0045]  $K250 = (W0 - W1) \times 100 / W0$  — here, W0 means the sample weight before heating, and W1 means the sample weight after heating. In addition, TG / DTA200 made from SEIKO Electron was used for thermobalance equipment.

[0046] – The polymer melting point Tm, crystallization temperature Tc : the differential scanning calorimeter was used, the temperature up was carried out with 10-degree-C programming rate for /under nitrogen-gas-atmosphere mind, the temperature was lowered by part for 10-degree-C /after measuring the polymer melting point Tm, and the crystallization temperature Tc was measured.

[0047] In the example and the example of a comparison, the oxy-methylene rough polymer (POM-1) manufactured by the following approach was used.

[0048] - 100 ppm boron-trifluoride diethyl etherate (2.5% benzene solution) and a 500 ppm methylal were supplied to the manufacture biaxial extruder mold polymerization machine (100mmphi, the cylinder (length L) / (diameter D) of cylinder =10.2) of an oxy-methylene rough polymer (POM-1) to a trioxane (22.5 kg/h), 1, 3-dioxolane (700 g/h), and a trioxane, respectively, and the continuation polymerization was performed. The polymerization controlled external jacket temperature at 60 degrees C, and the rotational frequency was performed by 100rpm. The methylal as a molecular-weight modifier was dissolved into the trioxane. Moreover, 1 and 3-dioxolane and a catalyst solution prepared the preliminary mixing zone so that preliminary mixing might be carried out just before supplying a kneader. The polymer was obtained by 22.3 kg/h as white impalpable powder.

[0049] The trivalent organic phosphorous compound used in the example and the example of a comparison, a hindered phenol system compound, alkali-metal salts or an alkaline earth metal salt, and the formaldehyde scavenger are as follows.

[0050] \*\*A-1: triphenyl phosphine and A-2 phosphorous acid triphenyl and A-3 phosphorous acid tritolyl, and B-1 calcium stearate, B-2: 12-hydroxy calcium stearate, and B-3 sodium carbonate, a B-4 calcium hydroxide, and B-5 magnesium hydroxide and an O-1 triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate] (Ciba-Geigy "IRUGA NOx" 245)

\*\*O-2: 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl 4-hydroxyphenyl) propionate] (Ciba-Geigy "IRUGA NOx" 259)

\*\*O-3: Pentaerythrityl-tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] (Ciba-Geigy "IRUGA NOx" 1010, T-1: polyamide 6 / 66 / 610 / 12 quarterpolymer (copolymerization presentation 6 / 66 / 610 / 612 = 22 / 12 / 16 / 50 (wt%)))

\*\*T-2: Polyamide 6 / 66 / 610 / 12 quarterpolymer (copolymerization presentation 6 / 66 / 610 / 12 = 33 / 17 / 33 / 17 (wt%))

\*\*T-3: A melamine, T-4: it added to dicyandiamide examples 1-10, example 1 of comparison - 9 oxy-methylene rough polymer (POM-1) 5kg at a rate which showed various kinds of trivalent organic phosphorous compounds in Tables 1 and 2 as 15 - 20% of a benzene solution, it agitated for 10 minutes in the Henschel mixer, and catalyst deactivation was performed. Water and water-soluble alcohol are added to this, various alkali-metal salts and an alkaline earth metal salt are added to a pan with a stabilizer, 45mm phi extruder of biaxial [with the Ikegai place vent] is used, and they are the temperature of 220 degrees C, and the degree of vacuum of 10mm of the vent section. Melting extrusion kneading was carried out by torr. The obtained polymer was extruded as a strand and the cutter pelletized it. After drying this pellet at 80 degrees C among hot blast circulation oven for 5 hours, MI measurement, rate measurement of thermal decomposition, and shaping were performed, and machine physical properties were measured. These results were summarized in Tables 3 and 4.

[0051]

[Table 1]



表 1

実 施 例	三価の有機 リン化合物 (重量部)	水 (重量部)	アルコール (重量部)	アルカリ金属塩 (重量部)	ヒンダードフェ ニル系化合物 (重量部)	カルマアルデヒド 捕捉剤 (重量部)	加熱 温度 (℃)
1	A-1 (0.01)	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	O-1 (0.5)	T-1 (0.1)	220
2	A-1 (0.5)	3.5	MeOH (2.5)	B-1 (0.1)	O-2 (0.5)	T-2 (0.1)	220
3	A-1 (0.2)	2.0	n-PrOH (2.5)	B-1 (0.1)	O-3 (0.5)	T-3 (0.1)	220
4	A-2 (0.2)	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.5)	O-1 (1.0)	T-4 (0.1)	220
5	A-3 (0.2)	2.5	EtOH (2.5)	B-2 (0.1)	O-1 (0.3)	T-1 (0.3)	220
6	A-1 (0.5)	5.0	EtOH (5.0)	B-3 (0.1)	O-2 (0.3)	T-1 (0.1)	220
7	A-1 (0.5)	2.5	EtOH (2.5)	B-4 (0.1)	O-1 (0.5)	T-2 (0.2)	220
8	A-1 (0.2)	0.5	EtOH (0.5)	B-5 (0.1)	O-1 (0.5)	T-1 (0.1)	220
9	A-1 (0.2)	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	O-1 (0.5)	T-1 (0.1)	260
10	A-1 (0.3)	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	O-1 (0.5)	T-1 (0.1)	180

[0052] MeOH: Methyl-alcohol EtOH: ethyl-alcohol n-PrOH: N-propyl alcohol [0053]  
[Table 2]

表 2

比 較 例	三価の有機 リン化合物 (重量部)	水 (重量部)	アルコール (重量部)	アルカリ金属塩 アルカリ土類金属塩 (重量部)	ヒンタートフェ ノール系化合物 (重量部)	ホルマリンと ト捕捉剤 (重量部)	加熱 温度 (℃)
1	-	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	O-1 (0.5)	T-2 (0.2)	220
2	A-1 (0.2)	-	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	O-1 (0.5)	T-1 (0.1)	220
3	A-1 (0.2)	2.5	-	B-1 (0.1)	O-1 (0.5)	T-1 (0.1)	220
4	A-1 (0.2)	2.5	EtOH (2.5)	-	O-1 (0.5)	T-2 (0.1)	220
5	A-1 (0.2)	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	-	T-3 (0.1)	220
6	A-3 (0.2)	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	O-1 (0.3)	-	220
7	A-1 (0.002)	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	O-1 (0.5)	T-1 (0.1)	220
8	A-1 (0.5)	0.005	EtOH (0.005)	B-1 (0.1)	O-1 (0.5)	T-1 (0.1)	220
9	A-1 (0.2)	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	O-1 (0.5)	T-1 (0.1)	270

[0054]

[Table 3]

表3

実施例	MI値 g/10分	T <sub>m</sub> ℃	T <sub>c</sub> ℃	機械物性			K250 60分 %	表面 外観	臭気
				引張 強度 MPa	破断 伸度 %	衝撃 強度 J/m			
1	9.0	164	145	60	51	61	1.3	○	○
2	8.8	164	145	61	53	63	0.9	○	○
3	9.0	164	145	61	51	60	1.1	○	○
4	9.0	164	145	60	52	63	0.9	○	○
5	9.1	164	145	60	53	62	1.1	○	○
6	8.9	164	145	61	53	60	1.0	○	○
7	9.2	164	145	60	50	61	1.3	○	○
8	9.0	164	145	61	51	60	1.5	○	○
9	8.9	164	145	60	50	59	1.0	○	○
10	8.8	164	145	60	51	58	1.2	○	○

[0055]

appearance of mold goods O: Smooth \*: — a little rude x: — odor of rude mold goods O: — \*: which is not almost — a little strong x: — [0056] [strong]

[Table 4]

表 4

比較例	MI値 g/10分	T <sub>m</sub> ℃	T <sub>c</sub> ℃	機械物性			K250 60分 %	表面 外観	臭気
				引張 強度 MPa	破断 伸度 %	衝撃 強度 J/m			
1	11.5	164	145	59	40	40	3.6	×	×
2	11.8	164	145	60	41	46	2.9	△	×
3	11.0	164	145	60	43	44	2.5	△	×
4	13.5	164	145	59	35	33	5.2	×	×
5	15.1	164	145	59	32	31	5.5	×	×
6	11.1	164	145	60	40	42	2.3	×	△
7	11.0	164	145	60	43	43	3.0	×	△
8	11.0	164	145	60	44	49	2.2	△	△
9	14.4	164	145	59	35	42	4.3	×	×

[0057]

appearance of mold goods O: Smooth \*\*: — a little rude x: — odor of rude mold goods O: — \*\*: which is not almost — a little strong x: — [0058] [strong]

[Effect of the Invention] Since the oxy-methylene copolymer manufactured by this invention is excellent not only in thermal stability but machine physical properties, it can be used for wide range applications, such as a machine mechanism element, autoparts, and electrical and electric equipment, electronic parts.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-70538

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 2/18	N A B	8215-4 J		
65/10	N Q D	9167-4 J		
65/30	N Q G	9167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平3-235200

(22)出願日 平成3年(1991)9月13日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 山内 幸二

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 真壁 芳樹

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 山本 善行

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(54)【発明の名称】 オキシメチレンコポリマの製造方法

(57)【要約】

【構成】トリオキササンと環状エーテルとを触媒の存在下で重合させてオキシメチレンコポリマを製造するに際して、重合終了後に三価の有機リン化合物を添加して触媒を失活した後、安定剤と共に水、水溶性アルコール、および、アルカリ金属塩類またはアルカリ土類金属塩類の少なくとも一種を添加し、100℃～260℃で加熱することを特徴とするオキシメチレンコポリマの製造方法。

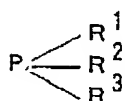
【効果】本発明により製造されるオキシメチレンコポリマは熱安定性、機械物性および成形品の表面外観に優れており、さらに成形時の臭気も少ない。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリオキサンと環状エーテルとの混合物を三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素水和物および三フッ化ホウ素と酸素原子またはイオウ原子を含む有機化合物との配位化合物から成る群から選ばれる少なくとも一種の重合触媒の存在下で重合させてオキシメチレン単位と他のオキシアルキレン単位を含むオキシメチレンコポリマを製造するに際して、重合終了後に下記一般式

【化1】



(ただし、式中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は各々アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、メルカプト基、アリロキシ基または置換アリロキシ基である)で表わされる三価の有機リン化合物を添加して重合触媒を失活させた後、安定剤と共に水、水溶性アルコール、および、アルカリ金属塩類またはアルカリ土類金属塩類の少なくとも一種を添加し、 $100^\circ\text{C} \sim 260^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱することを特徴とするオキシメチレンコポリマの製造方法。

【請求項2】安定剤としてヒンダードフェノール系化合物およびホルムアルデヒド捕捉剤を使用することを特徴とする請求項1記載のオキシメチレンコポリマの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はトリオキサンと環状エーテルとを触媒の存在下で重合させてオキシメチレンを製造するに際して、重合終了後に三価の有機リン化合物を添加して触媒を失活させた後、安定剤と共に水、水溶性アルコール、および、アルカリ金属塩類あるいはアルカリ土類金属塩類を添加して加熱することにより、熱安定性、機械物性および成形品の表面外観に優れ、さらに溶融成形時の臭気の少ないオキシメチレンコポリマを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】トリオキサン単独、またはトリオキサンと環状エーテルを塊状重合させてオキシメチレンホモポリマまたはコポリマを得ることは、例えば特公昭44-5234号公報に記載されている。

【0003】得られたポリマは、このままでは熱的に不安定であるため、ホモポリマの場合には、エステル化等により末端基を封鎖して、またコポリマの場合には、不安定末端部分を分解除去して安定化させているが、それ

2

に先だって触媒を失活させ、重合反応を停止することが必要である。

【0004】即ち、トリオキサン等をカチオン重合して得られるオキシメチレンホモポリマやコポリマは、その中に残存している触媒を失活させないと、徐々に解重合を起こし、著しい分子量の低下が生じたり、熱的に極端に不安定なポリマとなる。

【0005】三フッ化ホウ素触媒の失活に関しては、特公昭48-8342号公報に、アルカリ金属フッ化物のような触媒と錯化合物を形成する化合物または炭酸アルカリのような塩基性物質を添加した後に0.01~10%の水で湿らせるという方法が記載されている。また、トリオキサン等を触媒の存在下で重合した後、三価の有機リン化合物を添加して触媒を失活する方法も知られている(特公昭55-42085)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら特公昭48-8342号公報に示されている塩基性物質では触媒の失活効果が不十分なためポリマ熱安定性に乏しい。また特公昭55-42085号公報に示されている三価の有機リン化合物で触媒を失活したポリマは、高い熱安定性を有しているが、近年、成形品の薄肉化に伴い流動性が要求され、そのためさらに高い成形温度に耐えるだけの熱安定性が必要となってきており、その点で十分に満足のいくものではなくなっている。

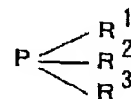
【0007】本発明は、上記問題点を解決し、熱安定性の優れたオキシメチレンコポリマを製造することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明はトリオキサンと環状エーテルとの混合物を三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素水和物および三フッ化ホウ素と酸素原子またはイオウ原子を含む有機化合物との配位化合物から成る群から選ばれる少なくとも一種の重合触媒の存在下で重合させてオキシメチレン単位と他のオキシアルキレン単位を含むオキシメチレンコポリマを製造するに際して、重合終了後に下記一般式

【0009】

【化2】



【0010】(ただし、式中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は各々アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、メルカプト基、アリロキシ基または置換アリロキシ基である)で表わされる三価の有機リン化合物を添加して重合触媒を失活させた後、安定剤と共に水、水溶性アルコール、および、アルカリ金属塩類またはアルカリ土類金属塩類の

少なくとも一種を添加し、100℃～260℃の温度範囲で加熱することを特徴とするオキシメチレンコポリマの製造方法である。

【0011】本発明においては、オキシメチレンコポリマの重合終了後に三価の有機リン化合物で触媒を失活させた後、安定剤と共に水、水溶性アルコール、および、アルカリ金属塩類またはアルカリ土類金属塩類を添加し、特定温度範囲内で加熱することが重要であり、それにより、熱安定性と機械物性、および成形品の表面外観に優れ、さらに成形時の臭気の少ないオキシメチレンコポリマを製造し得るものである。

【0012】本発明で使用する環状エーテルの中で好ましい化合物としてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、1,3-ジオキセパン、1,3,6-トリオキソカン、エピクロルヒドリン、フェニルグリシジルエーテルなどが挙げられるが、特に、エチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキセパンが好ましい。共重合量は通常、オキシメチレン単位に対して、0.1～10モル%、好ましくは0.2～6モル%の範囲であり、少なすぎると得られたポリマの熱安定性が低く、また多すぎると機械的強度や成形性が悪くなるので好ましくない。

【0013】本発明で用いる重合触媒は、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素水和物および三フッ化ホウ素と酸素原子またはイオウ原子を含む有機化合物との配位化合物から成る群から選ばれる一種以上の化合物が、ガス状、液状または適当な有機溶剤の溶液として使用される。

【0014】これらの触媒の中で、特に三フッ化ホウ素の配位化合物が好ましく、とりわけ、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテラート、三フッ化ホウ素・ジブチルエーテラートが好ましく使用される。

【0015】重合触媒の添加量はトリオキサン100重量部に対して0.001～0.1重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは0.005～0.05重量部の範囲である。

【0016】トリオキサン単独またはトリオキサンと環状エーテルを塊状で重合させる種々の装置が知られているが、本発明の重合は、特に装置により限定されるものではなく、塊状重合やシクロヘキサンのような有機溶媒の存在下で行う重合反応にも適用できる。

【0017】塊状重合においては、重合時の急激な固化や発熱が生じるため、強力な攪拌能力を有し、かつ反応温度が制御できる装置が好ましく使用される。

【0018】このような性能を有する塊状重合装置としては、シグマ型攪拌翼を有するニーダー、反応帯域として円筒バレルを用い、そのバレルの中に同軸かつ多数の中断した山を有するスクリーを備え、この中断部とバレル内面に突出した歯とが噛み合うように作動する混合機、加熱または冷却用のジャケットを有する長いケース

に、一對の互いに噛み合うような平行スクリーを持つ通常のスクリー押出機、二本の水平攪拌軸に多数のバドルを有し、該軸を同時に同方向に回転した際に、互いに相手のバドル面およびケース内面との間にわずかなクリアランスを保って回転するセルフクリーニング型混合機などを挙げることができる。

【0019】また、塊状重合においては、重合反応初期に急速に固化するため、強力な攪拌能力が必要であるが、一旦粉碎されてしまえば、あとは大きな攪拌能力を必要としないため、塊状重合工程を二段階に分けても良い。

【0020】塊状重合反応温度は30～120℃の範囲が好ましく、特に60～90℃の範囲が好ましい。

【0021】重合初期においては、反応熱や固化することによる摩擦熱のために、重合反応装置内の温度が上昇しがちであるので、ジャケットに冷却水を通すなどして反応温度をコントロールすることが望ましい。

【0022】本発明で用いる三フッ化ホウ素系触媒を失活させ、重合反応を停止する三価の有機リン化合物は前記一般式で示されるものであり、代表的なものとしてはトリエチルホスフィン、ジエチルブチルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、メチルベンジルフェニルホスフィン、エチルジシクロヘキシルホスフィン、イソプロピルジフェニルホスフィン、n-ブチルジフェニルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリベンジルホスフィン、ジブチル亜ホスフィン酸エチル、ブチルエチル亜ホスフィン酸エチル、メチルフェニル亜ホスフィン酸エチル、ジフェニル亜ホスフィン酸フェニル、エチル亜ホスホン酸ジメチル、エチル亜ホスホン酸ジエチル、エチル亜ホスホン酸ジフェニル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリ-n-プロピル、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリトリル、トリチオ亜リン酸トリスチアールが挙げられ、特にトリフェニルホスフィン、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリトリルが好ましい。これらは、そのままの形で添加しても良いが、重合触媒との接触を促進する意味で、有機溶媒の溶液、ないしは懸濁液として添加しても良い。その際の有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタンのようなハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類が挙げられる。

【0023】また、添加量は通常、オキシメチレンコポリマ100重量部に対して0.001～5重量部であり、好ましくは0.01～3重量部である。少なすぎると、オキシメチレンコポリマの熱安定性の改良効果がなく、また多すぎると、ブリード現象を示したり、機械的

物性を低下させるので好ましくない。

【0024】本発明で使用する水の添加量は通常、オキシメチレンコポリマ100重量部に対して0.01~100重量部である。好ましくは0.1~10重量部であり、さらに好ましくは0.5~5重量部である。少なすぎると、オキシメチレンコポリマの熱安定性の改良効果がなく、また多すぎると、製造が困難なため好ましくない。

【0025】本発明で使用する代表的な水溶性アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。添加量は通常、オキシメチレンコポリマ100重量部に対して通常、0.01~100重量部であり、好ましくは0.1~10重量部であり、さらに好ましくは0.5~5重量部である。少なすぎると、オキシメチレンコポリマの熱安定性の改良効果が小さく、また多すぎると、製造が困難なため好ましくない。

【0026】本発明で用いるアルカリ金属塩類あるいはアルカリ土類金属塩類としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、ケイ酸塩などの無機弱酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ギ酸塩、安息香酸塩、テレフタル酸塩、イソフタル酸塩、フタル酸塩、脂肪酸塩などの有機酸塩、メトキシド、エトキシド、*n*-ブトキシド、*sec*-ブトキシド、*tert*-ブトキシドなどのアルコキシド、フェノキシドなどが挙げられるが、なかでも水酸化物、炭酸塩、酢酸塩、脂肪酸塩が好ましく用いられる。

【0027】アルカリ金属またはアルカリ土類金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられるが、そのうちリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムが好ましく用いられる。

【0028】具体的には水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、酢酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等が特に好ましい。

【0029】本発明においては、上述したようにアルカリ金属塩類、アルカリ土類金属塩類の一種以上を添加する。添加量は通常、オキシメチレンコポリマ100重量部に対して0.001~5重量部であり、0.005~2重量部が好ましい。少なすぎると、オキシメチレンコポリマの熱安定性の改良効果が小さく、また多すぎると、ブリード現象を示したり、機械物性を低下させるので好ましくない。

【0030】本発明で使用する安定剤としては、ヒンダードフェノール系化合物およびホルムアルデヒド捕捉剤などが挙げられ、これらは併用することが好ましい。

【0031】ヒンダードフェノール系化合物の具体例としては、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、

トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナミド)、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、3,9-ビス〔2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル〕-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカンなどがあげられる。この中で分子量400以上の化合物であるトリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕が特に好ましい。ヒンダードフェノール系化合物を使用する場合の添加量はオキシメチレン共重合体に対して通常、0.001~5重量部、好ましくは0.01~3重量部である。少なすぎると、オキシメチレンコポリマの熱安定性の改良効果が小さく、また多すぎるとブリード現象が見られるので好ましくない。

【0032】また、本発明で使用するホルムアルデヒド捕捉剤としては、ポリアミド化合物、エチレン/ビニルアルコール共重合体、ウレタン化合物、ビリジン誘導体、ピロリドン誘導体、尿素誘導体、トリアジン誘導体、ヒドラジン誘導体、アミジン化合物が挙げられ、具体的には、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66二元共重合体、ナイロン6/12共重合体、ナイロン6/66/610三元共重合体、ナイロン6/66/610/12四元共重合体、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、N-メチロールメラミン、N,N'-ジメチロールメラミン、N,N',N'-トリメチロールメラミン、ジシアングアミド等が好ましい。この中で、ナイロン6/66/610/12四元共重合体およびメラミンが特に好ましい。

【0033】ホルムアルデヒド捕捉剤を使用する場合の添加量は、オキシメチレンコポリマ100重量部に対して通常、0.001~5重量部であり、好ましくは0.01~3重量部である。少なすぎると得られた組成物の熱安定性が不十分であり、多すぎると、組成物の表面に析出したり、組成物が着色するため好ましくない。

【0034】また、本発明の組成物には本発明の効果を損なわない範囲で炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、酸化チタン、酸化珪素、マイカ粉末、ガラスビーズのような充填剤、炭素繊維、ガラス繊維、セラミック繊



維、アラミド繊維、チタン酸カリ繊維のような補強剤、着色剤（顔料、染料）、核剤、可塑剤、エチレンビスステアロアミド、ポリエチレンワックスのような離型剤、カーボンブラックのような導電剤、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物のような光安定剤、粘着剤、滑剤、耐加水分解改良剤、接着助剤などの添加剤を任意に含有させることができる。

【0035】また本発明のオキシメチレンポリマは、トリオキサンと環状エーテルの混合物を重合触媒を用いて重合し、三価の有機リン化合物を添加して重合触媒を失活させた後、安定剤と共に水、水溶性アルコール、および、アルカリ金属類またはアルカリ土類金属塩類の少なくとも一種を添加し、加熱混練して製造される。加熱温度は、100～260℃が必要であり、好ましくは170℃～260℃の範囲である。

【0036】また安定剤、水、水溶性アルコール、アルカリ金属塩類またはアルカリ土類金属塩類は、1つずつ順次添加しても良く、また一括して添加してもかまわない。またこれらの添加剤はそのまま添加しても良いし、有機溶剤の溶液として添加しても良い。その際の有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-1,2-ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類が挙げられる。

【0037】以下実施例を挙げて説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0038】

【実施例】以下実施例によって本発明を説明する。なお、実施例中の%および部はすべて重量基準である。

【0039】また、実施例および比較例中に示される成形品のMI値、加熱分解率K250、ポリマ融点Tmおよび結晶化温度Tc、機械物性、成形品の表面外観は次のようにして測定した。

【0040】・成形：60tonの型締圧を有する射出成形機を用いて、シリンダ温度190℃、金型温度65℃、成形サイクル50秒に設定して、ASTM1号ダンベル試験片とアイゾット衝撃試験片を射出成形した。この時、成形品臭気を○：ほとんど無い、△：やや強い、×：強い の三段階で評価した。

【0041】・上記射出成形で得られたASTM1号ダンベル試験片の表面状態を肉眼で観察し、滑らか：○、やや荒い：△、荒い：×の三段階で評価した。

【0042】・MI値：80℃の熱風オープン中で3時間乾燥したベレットを用い、ASTMD-1238法に従って、温度190℃、荷重2160グラムで測定した。

【0043】・機械物性：上記射出成形で得られたASTM1号ダンベル試験片を用い、ASTM D-638

法に準じて引張強度を、またアイゾット衝撃試験片を用い、ASTM D-256法に準じて衝撃強度を測定した。

【0044】・加熱分解率K250：K250は、250℃で一定時間放置したときの分解率を意味し、熱天秤装置を使用して、約10mgのサンプルを、窒素雰囲気下、250℃で放置し、下記式で求めた。

【0045】 $K250 = (W0 - W1) \times 100 / W0$   
ここで、W0は加熱前のサンプル重量、W1は加熱後のサンプル重量を意味する。なお、熱天秤装置は、セイコー電子（株）製TG/DTA200を使用した。

【0046】・ポリマ融点Tm、結晶化温度Tc：差動走査熱量計を使用して、窒素雰囲気下、10℃/分の昇温速度で昇温し、ポリマ融点Tmを測定後、10℃/分で降温し、結晶化温度Tcを測定した。

【0047】実施例および比較例では、下記の方法で製造したオキシメチレン粗ポリマ（POM-1）を使用した。

【0048】・オキシメチレン粗ポリマ（POM-1）の製造

2軸の押出機型重合機（100mmφ、シリンダー長（L）/シリンダー径（D）=10.2）にトリオキサン（22.5kg/h）、1,3-ジオキソラン（700g/h）、またトリオキサンに対して100ppmの三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート（2.5%ベンゼン溶液）、500ppmのメチラルールをそれぞれ供給し、連続重合を行なった。重合は外部ジャケット温度を60℃にコントロールし、回転数は100rpmで行った。分子量調節剤としてのメチラルールは、トリオキサン中に溶解した。又、1,3-ジオキソランと触媒溶液は、ニーダーへ供給する直前に予備混合されるように予備混合ゾーンを設けた。重合体は白色微粉末として22.3kg/hで得られた。

【0049】実施例、比較例で使用した三価の有機リン化合物、ヒンダードフェノール系化合物、アルカリ金属塩類またはアルカリ土類金属塩、ホルムアルデヒド捕捉剤は次の通りである。

【0050】・A-1：トリフェニルホスフィン

・A-2：亜リン酸トリフェニル

・A-3：亜リン酸トリトリル

・B-1：ステアリン酸カルシウム

・B-2：12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム

・B-3：炭酸ナトリウム

・B-4：水酸化カルシウム

・B-5：水酸化マグネシウム

・O-1：トリエチレングリコールビス〔3-（3-トープチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（チバガイギー“イルガノックス”245）

・O-2：1,6-ヘキサンジオールビス〔3-

(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (チバガイギー"イルガノックス" 259)

・O-3: ペンタエリスリチル-テトラキス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (チバガイギー"イルガノックス" 1010)

・T-1: ポリアミド6/66/610/12四元共重合体 (共重合組成6/66/610/612=22/12/16/50 (wt%))

・T-2: ポリアミド6/66/610/12四元共重合体 (共重合組成6/66/610/12=33/17/33/17 (wt%))

・T-3: メラミン

・T-4: ジシアンジアミド

実施例1~10、比較例1~9

オキシメチレン粗ポリマ (POM-1) 5kg に対して、各種の三価の有機リン化合物を15~20%のベンゼン溶液として表1、2に示した割合で添加し、ヘンシェルミキサー中で10分間攪拌して触媒失活を行った。これに安定剤と共に水および水溶性アルコール、さらに各種アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩を添加し、池貝鉄工所製ベント付2軸45mmφ押出機を用いて温度220℃、ベント部の真空度10mm torrで溶融押出混練した。得られたポリマはストランドとして押出され、カッタによってベレタイズされた。このベレットを熱風循環オープン中、80℃で5時間乾燥したのち、MI測定、加熱分解率測定、成形を行い、機械物性を測定した。これらの結果を表3、4にまとめた。

{0051}

{表1}

表 1

実施例	三価の有機リン化合物 (重量部)	水 (重量部)	アルコール (重量部)	アルカリ金属塩 アルカリ土類金属塩 (重量部)	ヒンダードフェノール系化合物 (重量部)	カルメルデヒト捕捉剤 (重量部)	加熱温度 (℃)
1	A-1 (0.01)	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	O-1 (0.5)	T-1 (0.1)	220
2	A-1 (0.5)	3.5	MeOH (2.5)	B-1 (0.1)	O-2 (0.5)	T-2 (0.1)	220
3	A-1 (0.2)	2.0	n-PrOH (2.5)	B-1 (0.1)	O-3 (0.5)	T-3 (0.1)	220
4	A-2 (0.2)	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.5)	O-1 (1.0)	T-4 (0.1)	220
5	A-3 (0.2)	2.5	EtOH (2.5)	B-2 (0.1)	O-1 (0.3)	T-1 (0.3)	220
6	A-1 (0.5)	5.0	EtOH (5.0)	B-3 (0.1)	O-2 (0.3)	T-1 (0.1)	220
7	A-1 (0.5)	2.5	EtOH (2.5)	B-4 (0.1)	O-1 (0.5)	T-2 (0.2)	220
8	A-1 (0.2)	0.5	EtOH (0.5)	B-5 (0.1)	O-1 (0.5)	T-1 (0.1)	220
9	A-1 (0.2)	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	O-1 (0.5)	T-1 (0.1)	260
10	A-1 (0.3)	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	O-1 (0.5)	T-1 (0.1)	180

[0052] MeOH: メチルアルコール  
EtOH: エチルアルコール  
n-PrOH: n-プロピルアルコール

[0053]  
[表2]

表2

比 較 例	三価の有機 リン化合物 (重量部)	水 (重量部)	アルコール (重量部)	アルカリ金属塩 アルカリ土類金属塩 (重量部)	ヒンダードフェ ノール系化合物 (重量部)	ホムアルデヒド 捕捉剤 (重量部)	加熱 温度 (℃)
1	-	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	0-1 (0.5)	T-2 (0.2)	220
2	A-1 (0.2)	-	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	0-1 (0.5)	T-1 (0.1)	220
3	A-1 (0.2)	2.5	-	B-1 (0.1)	0-1 (0.5)	T-1 (0.1)	220
4	A-1 (0.2)	2.5	EtOH (2.5)	-	0-1 (0.5)	T-2 (0.1)	220
5	A-1 (0.2)	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	-	T-3 (0.1)	220
6	A-3 (0.2)	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	0-1 (0.3)	-	220
7	A-1 (0.002)	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	0-1 (0.5)	T-1 (0.1)	220
8	A-1 (0.5)	0.005	EtOH (0.005)	B-1 (0.1)	0-1 (0.5)	T-1 (0.1)	220
9	A-1 (0.2)	2.5	EtOH (2.5)	B-1 (0.1)	0-1 (0.5)	T-1 (0.1)	270

{0054}

【表3】

表3

実施例	MI値 g/10分	T <sub>m</sub> ℃	T <sub>c</sub> ℃	機械物性			K250 60分 %	表面 外観	臭気
				引張 強度 MPa	破断 伸度 %	衝撃 強度 J/m			
1	9.0	164	145	60	51	61	1.3	○	○
2	8.8	164	145	61	53	63	0.9	○	○
3	9.0	164	145	61	51	60	1.1	○	○
4	9.0	164	145	60	52	63	0.9	○	○
5	9.1	164	145	60	53	62	1.1	○	○
6	8.9	164	145	61	53	60	1.0	○	○
7	9.2	164	145	60	50	61	1.3	○	○
8	9.0	164	145	61	51	60	1.5	○	○
9	8.9	164	145	60	50	59	1.0	○	○
10	8.8	164	145	60	51	58	1.2	○	○

【0055】

成形品の外観 ○：滑らか △：やや荒い ×：荒い  
 成形品の臭気 ○：ほとんど無い、△：やや強い、×：

強い

【0056】

【表4】

表4

比較例	MI値 g/10分	T <sub>m</sub> ℃	T <sub>c</sub> ℃	機械物性			K250 60分 %	表面 外観	臭気
				引張 強度 MPa	破断 伸度 %	衝撃 強度 J/m			
1	11.5	164	145	59	40	40	3.6	×	×
2	11.8	164	145	60	41	46	2.9	△	×
3	11.0	164	145	60	43	44	2.5	△	×
4	13.5	164	145	59	35	33	5.2	×	×
5	15.1	164	145	59	32	31	5.5	×	×
6	11.1	164	145	60	40	42	2.3	×	△
7	11.0	164	145	60	43	43	3.0	×	△
8	11.0	164	145	60	44	49	2.2	△	△
9	14.4	164	145	59	35	42	4.3	×	×

【0057】

成形品の外観 ○：滑らか △：やや荒い ×：荒い

成形品の臭気 ○：ほとんど無い、△：やや強い、×：強い

【0058】

40 【発明の効果】本発明により製造されるオキシメチレンコポリマは、熱安定性のみならず、機械物性にも優れているため、機械機構部品、自動車部品、電気・電子部品など広範囲な用途に使用できる。